

# Study of Reactive Diffusion in Rare Earth (RE)-Nickel Alloys and Direct Production of RENi<sub>5</sub>(希土類元素(RE)-ニッケル合金の反応拡散とRENi<sub>5</sub>の直接製造に関する研究)

|     |   |
|-----|---|
| 著者  | 金 恵 寧   |
| 号   | 1453  |
| 発行年 | 1993  |
| URL | <a href="http://hdl.handle.net/10097/10260">http://hdl.handle.net/10097/10260</a> |

|             |  |        |        |
|-------------|--|--------|--------|
| 氏 名         | Kim 金  | Deog 憲 | Yung 寧 |
| 授 与 学 位     | 博 士 ( 工 学 )  |        |        |
| 学位授与年月日     | 平成 6 年 2 月 9 日   |        |        |
| 学位授与の根拠法規   | 学位規則第 5 条第 2 項   |        |        |
| 最 終 学 歴     | 昭 和 60 年 2 月   |        |        |
|             | 金北大学校大学院金属工学専攻修士課程修了   |        |        |
| 学 位 論 文 題 目 | Study of Reactive Diffusion in Rare Earth (RE)<br>— Nickel Alloys and Direct Production of RENi <sub>5</sub> .<br>(希土類元素 (RE) — ニッケル合金の反応拡散と<br>RENi <sub>5</sub> の直接製造に関する研究) |        |        |
| 論 文 審 査 委 員 | 東北大学教授 板垣乙未生      東北大学教授 阿座上竹四<br>東北大学教授 井口 泰孝   |        |        |

## 論 文 内 容 要 旨

ランタン (La), セリウム (Ce), プラセオジウム (Pr), ネオジウム (Nd) などの軽希土類元素 (RE) とニッケルとの金属間化合物 RENi<sub>5</sub> は, 常温において, 水素吸蔵量が多く, 水素の吸収・脱離速度が大きい, 平衡水素圧がかなり低い, などの優れた水素吸蔵特性を有しており, エネルギーの変換用や貯蔵用の水素吸蔵材料として様々な利用が考えられている。最近では, 二次電池の負極活物質として, その実用化が進められている。

RENi<sub>5</sub> 粉末の製造方法として現在用いられている溶製法は, 合金元素の混合・溶融→凝固→粉碎→活性化処理から成る多段階プロセスであり, 製品の収率やエネルギー消費の面で難点がある。また, 純粋な希土類金属ないしはミッシュメタルを原料として用いることも, 溶製法がコスト高になる原因となっている。

還元拡散法 (R-D法) は, 酸化物やハライドなどの希土類の中間原料 REX をカルシウムやマグネシウムなどの金属還元剤 Z を用いて還元し, 次式の反応に基づいて, RENi<sub>5</sub> の粉末を直接的に製造するプロセスで, 金属熱還元法とも呼称される。



この方法は, 純粋な希土類金属に比べて安価な中間原料を用いることができる, RENi<sub>5</sub> 粉末を直接的に得ることができる, かなり低い温度で操業できる, などの利点を有しており, 溶製法に置き換わる新プロセスとして着目されている。

R-D 法は, すでに, SmCo<sub>5</sub> などの磁性材料の製造に用いられているが, RENi<sub>5</sub> の製造に関して

は、研究事例が非常に少なく、基礎データの集積と研究の展開が必要になっている。そこで本研究では、希土類元素 (RE) として La, Ce, Pr, Nd の四つを対象とし、希土類酸化物のカルシウム還元による  $\text{RENi}_5$  の製造実験、RE-Ni 2 元系合金の高温状態図の作製、RE-Ni 2 元系合金の相互拡散係数の測定、R-D 法の熱収支の検討、R-D 法の熱力学的評価などを行い、R-D 法における反応機構の解明と最適な反応操作条件の検索を試みた。

第 1 章は緒論である。

第 2 章では、希土類酸化物のカルシウム還元による  $\text{RENi}_5$  の生成について研究している。化学量論組成になるように調合された希土類酸化物粉末 (平均粒径  $45\ \mu\text{m}$ ) とニッケル粉末 (平均粒径  $130\ \mu\text{m}$ ) 並びにカルシウムチップとから成る混合物を加圧して作製された直径  $12\text{mm}$ 、厚さ  $2\text{mm}$  のペレットを、アルゴンガス下において各種の温度 ( $1123\sim 1323\text{K}$ )、各種の時間 ( $0.66\sim 4.26\text{ks}$ ) で反応させ、反応後の試料に対して、光学顕微鏡による組織観察、EPMA 分析、画像処理解析などを行った。この結果、反応拡散による  $\text{RENi}_5$  の生成速度は、La-Ni 系と Ce-Ni, Pr-Ni, Nd-Ni 系との間で大きな差があることが明らかとなった。La-Ni 系の場合、試料中の La がすべて  $\text{RENi}_5$  の形に合金化するのに、 $1323\text{K}$  の高温でも  $4.26\text{ks}$  以上の時間を要するが、Ce-Ni, Pr-Ni, Nd-Ni 系では、 $1273\text{K}$  の低温度でも、 $1.86\text{ks}$  程度の反応時間ですべての希土類成分が  $\text{RENi}_5$  化合物に転化している。また、反応途中において、目的とする  $\text{RENi}_5$  の他、粒子中心部の未反応の Ni 層と  $\text{RENi}_5$  層との間に  $\text{CaNi}_5$  などの Ca-Ni 化合物層が存在していることが分かった。この結果より、 $\text{RENi}_5$  の生成が、 $\text{RE} + 5\text{Ni} = \text{RENi}_5$  なる RE と Ni との間の直接反応ではなく、 $\text{RE} + \text{CaNi}_5 = \text{RENi}_5 + \text{Ca}$  なる置換反応によって進行することが窺われた。この置換反応によって  $\text{RENi}_5$  の生成反応が促進されるものと考えられ、還元拡散反応の初期段階において、Ni 粒子の表面に Ca-Ni 化合物層を形成しやすい条件を設定することが、R-D 法を効率的に行う上で重要であることが指摘された。また、Ca-Ni 化合物の生成のしやすさを対比することによって、La-Ni 系とその他の系との間に見られた  $\text{RENi}_5$  の生成速度の相違を説明することができた。

還元拡散の反応機構を詳しく知るためには、RE-Ni 2 元系合金の高温における相関係の情報が不可欠であるが、La-Ni, Ce-Ni, Pr-Ni, Nd-Ni 合金の状態図に関しては研究事例が少ないので、第 3 章において、これらの合金の状態図を作製した。化合物の存在領域および包晶反応温度は、ニッケルるつぼ中で溶解された急冷試料の組織観察および EPMA による組成分析により決定した。また液相線は、急冷試料を光学顕微鏡で組織観察し、均一融体組織と固-液共存組織とを区別することにより決定した。 $1100\text{K}$  から  $\text{RENi}_5$  の融点までの温度範囲および  $55\text{mol}\%\text{Ni}$  以上の高ニッケル組成範囲における化合物相として、(a)La-Ni 系 :  $\text{La}_2\text{Ni}_5$ ,  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{LaNi}_4$ ,  $\text{LaNi}_5$ , (b)Ce-Ni 系 :  $\text{CeNi}_2$ ,  $\text{CeNi}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{CeNi}_5$ , (c)Pr-Ni 系 :  $\text{PrNi}_2$ ,  $\text{PrNi}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{PrNi}_5$ , (d)Nd-Ni 系 :  $\text{NdNi}_2$ ,  $\text{NdNi}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{NdNi}_4$ ,  $\text{NdNi}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ni}_{15}$  の存在が認められ、このうち、 $\text{La}_2\text{Ni}_5$ ,  $\text{LaNi}_4$ ,  $\text{NdNi}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ni}_{15}$  は、従来報告された状態図に存在しない新化合物である。また、 $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{CeNi}_5$ ,  $\text{PrNi}_5$ ,  $\text{NdNi}_5$  などの  $\text{RENi}_5$  化合物だけがかなり広い固溶幅を有する固溶体であり、最大固溶幅は、それぞれ、 $82.4 - 85.6\text{mol}\%\text{Ni}$  ( $1543\text{K}$ )、 $82.0 - 86.4\text{mol}\%\text{Ni}$  ( $1488\text{K}$ )、 $81.7 - 85.4\text{mol}\%\text{Ni}$  ( $1558\text{K}$ )、 $82.4 - 86.5\text{mol}\%\text{Ni}$  ( $1573\text{K}$ ) と決定された。さらに、第 2 章のカルシウム熱

還元実験の反応途中に出現する各種のRE-Ni化合物が、第3章で決定された状態図と良く対応していることが明らかにされた。

第4章では、R-D法における反応拡散の基本となる相互拡散係数を測定するとともに、カルシウムによる反応拡散の促進効果について調べた。LaNi<sub>5</sub>, CeNi<sub>5</sub>, PrNi<sub>5</sub>, NdNi<sub>5</sub>各固溶体中の相互拡散係数  $\bar{D}$  は、RENi<sub>5</sub>固溶体のRE側の液相線組成を有するRE-Ni 2元系合金融体と固体ニッケルとから成る拡散対を用いて、1403 - 1513Kの温度範囲で測定された。アレニウスの式を用いて結果を整理すると、次式が得られた。

$$\text{LaNi}_5 : \bar{D} / \text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.1 \times 10^{-1} \exp (-290\text{kJ mol}^{-1} / \text{RT})$$

$$\text{CeNi}_5 : \bar{D} / \text{m}^2\text{s}^{-1} = 6.1 \times 10^{-8} \exp (-88 \text{ kJ mol}^{-1} / \text{RT})$$

$$\text{PrNi}_5 : \bar{D} / \text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.6 \times 10^{-9} \exp (-61 \text{ kJ mol}^{-1} / \text{RT})$$

$$\text{NdNi}_5 : \bar{D} / \text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.9 \times 10^{-4} \exp (-210\text{kJ mol}^{-1} / \text{RT})$$

Dは、La < Nd ≃ Pr < Ceの順に大きくなることが分かった。また、3元系固溶体 (Ce, La)Ni<sub>5</sub> および (Nd, La)Ni<sub>5</sub> 中の La, Ce, Nd などの拡散を、EPMAによる固溶体成分の濃度分布測定によって調べた結果、LaやNdに比べてCeの拡散が著しく速いことが明らかとなった。さらに、Ni/CaNi<sub>5</sub>薄膜/La-Ni融体から成る拡散対を形成し、カルシウムによる反応拡散の促進効果を1373Kの温度で調べた結果、CaNi<sub>5</sub>薄膜の厚さとともにLaNi<sub>5</sub>層の成長速度が著しく増大することが分かった。ついで、本実験で求められた相互拡散係数の値を用いてR-D法の考察を行い、RE成分がニッケル粒子中に反応拡散してRENi<sub>5</sub>を形成する速度の定量的評価を試みた。

フェロアロイの直接製造に用いられるアルミニウムテルミット法などの金属熱還元法では、多大な反応熱の制御がプロセスのキーテクノロジーとなっている。そこで、第5章では、Ca, Mg, Liなどの金属還元剤を用いた熱還元法によってRENi<sub>5</sub>を直接製造するプロセス (R-D法)の熱収支について検討した。まず、熱収支計算の基本となる2元系化合物LaNi<sub>5</sub>, CeNi<sub>5</sub>, PrNi<sub>5</sub>, NdNi<sub>5</sub> および3元系化合物La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub>, La<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub>の熱含量を落下型熱量計を用いて800-1500Kの温度範囲で測定し、Shomate関数に基づいて、熱含量の温度表示式を導出した。ついで、希土類中間原料 (REX), ニッケル粉末, 金属還元剤 (Z) などのチャージ温度を298K, 生成RENi<sub>5</sub>, 残さい類 (ZX) などのディスチャージ温度をTKと置いたR-D反応を想定し、REXとしてLa, Ca, Pr, Ndの酸化物, フッ化物, 塩化物, ZとしてCa, Mg, Liを用いた各場合について、温度Tと必要熱量Qとの関係を算出した。この結果、還元剤としてCaおよびLiを用いた場合、Qがゼロとなる無熱操業が、それぞれ、1120-1400Kおよび900-1100Kのディスチャージ温度で可能となること、Mgを用いた場合には、無熱操業温度が1000Kをかなり下回ることなどが予測された。また、金属熱還元法によるRENi<sub>5</sub>の直接製造では、フェロアロイの製造の場合のように過度の発熱は生ぜず、熱的に穏やかな条件で反応が進行するものと考えられた。

希土類の中間原料や金属還元剤の種類は多様であり、それらの個々の組合せに対して、RENi<sub>5</sub>の直接製造の可能性を検討することは、R-D法の開発を進める上で重要な課題である。そこで、第6章では、希土類中間原料としてLa, Ce, Pr, Ndの酸化物, フッ化物, 塩化物を、また金属還元剤としてCa, Mg, Li, Naを取り上げ、金属熱還元法 (R-D法) によるRENi<sub>5</sub>の直接製造の熱

力学的検討を試みた。まず、熱力学的評価の基本となるRE-Ni 2元系溶融合金の活量を、Redlich-Kisterの表示式を用いて整理した。ついで、中間原料と残さいが共存する条件下において平衡計算を行い、気相ポテンシャル ( $\log P_{O_2}$ ,  $\log P_{Fe_2}$ ,  $\log P_{Cu_2}$ ) と RE-Ni 合金組成との関係を、1173K および1373K で算出した。この結果、水素を還元剤として RENi<sub>5</sub> を直接製造することは不可能であり、水素よりも還元力が格段に強いアルカリ土金属ないしはアルカリ金属の使用が不可欠であることが明らかにされた。さらに、Ca, Mg, Li, Na などの金属還元剤の活量と RE-Ni 合金組成の関係を1173K および1373K で算出した。この結果、Ca を用いた場合には、あらゆる種類の中間原料から RENi<sub>5</sub> を直接製造できること、酸化物原料に対して Mg を用いた場合、ニッケルの低濃度側の合金は造れないが、モル分率が0.5以上の高濃度側の合金を直接製造する可能性があること、Li による還元の場合には、フッ化物および塩化物原料の使用が可能であるが、Na による還元の場合には、塩化物原料だけしか使用できないこと、などの結論が導き出された。

第7章では、本研究の総括ならびに今後の展望について述べている。

以上、本論文は、還元拡散法による RENi<sub>5</sub> の直接製造に関する基礎的研究として、反応拡散による RENi<sub>5</sub> の生成機構の解明と還元拡散法の最適な反応操作条件の検索などを試みた結果について報告している。

## 審 査 結 果 の 要 旨

La, Ce, Pr, Nd などの希土類元素 (RE) と Ni との金属間化合物  $\text{RENi}_x$  は、水素吸蔵材料に適した特性を有しており、二次電池の水素吸蔵合金電極に使用されるようになっている。 $\text{RENi}_x$  粉末の製造方法として、希土類元素の酸化物やハライドなどを Ca や Mg などによって Ni 粒子の存在下で還元する還元拡散法と呼称される直接製造法が、現行の溶製法に置き換わる低コストプロセスとして着目されているが、この方法を系統的に議論した研究は極めて少ない。本論文は、還元拡散法における  $\text{RENi}_x$  の生成機構とその最適な反応条件を明らかにしたものであり、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の意義と目的を述べている。

第 2 章では、Ca により希土類酸化物を還元して  $\text{RENi}_x$  を作製する還元拡散実験を 1273K 近傍の温度域で行い、 $\text{RENi}_x$  の生成速度が La-Ni 系と Ce-Ni, Pr-Ni, Nd-Ni 系との間で大きく異なることを見出している。また、 $\text{CaNi}_x + \text{RE} = \text{RENi}_x + \text{Ca}$  なる置換反応によって  $\text{RENi}_x$  の生成が促進されるので、Ca-Ni 系化合物を形成しやすい条件を設定することが還元拡散法を効率的に行う上で重要であることを明らかにしている。

第 3 章では、La-Ni, Ce-Ni, Pr-Ni, Nd-Ni 2 元系合金の高温状態図を実験により作製し、 $\text{RENi}_x$  ( $x = 2, 3, 3.5, 4, 5$ ) の中で  $\text{RENi}_x$  だけがかなり広い固溶幅を有することを示している。また、Ca を用いた還元拡散実験の反応途中に出現する各種の RE-Ni 系化合物が状態図と良く対応していることを明らかにしている。

第 4 章では、 $\text{RENi}_x$  固溶体中の相互拡散係数  $\widetilde{D}$  を 1450K 近傍の温度域で測定し、 $\widetilde{D}$  が  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{NdNi}_5$  ないしは  $\text{PrNi}_5$ ,  $\text{CeNi}_5$  の順に大きくなることを明らかにしている。また、Ni/Ca $\text{Ni}_5$  薄膜/La-Ni 融体から成る拡散等を用いた実験を行い、 $\text{LaNi}_5$  層の成長速度が Ca $\text{Ni}_5$  薄膜の厚さとともに著しく増大することを見出している。

第 5 章では、 $\text{RENi}_x$  の熱含量の測定を行い、その結果を利用して還元拡散法の熱収支について検討し、 $\text{RENi}_x$  の直接製造では、テルミット反応による鉄合金製造の場合のように過大な熱を生じることなしに反応が進行することを示している。

第 6 章では、酸化物、フッ化物、塩化物などの各種の希土類中間原料ならびに Ca, Mg, Li, Na などの各種の金属還元剤を用いた場合について、 $\text{RENi}_x$  の直接製造の可能性を熱力学的に検討している。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は、還元拡散法によって  $\text{RENi}_x$  粉末の直接製造が可能であることを実証し、還元拡散法の反応機構と効率的な反応条件を明らかにしたもので、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。